

PRODUCTION OF METAL OXIDE PRECURSOR SOL AND PRODUCTION OF METAL OXIDE COMPACT

Patent Number: JP10298769
Publication date: 1998-11-10
Inventor(s): FUKUI TOSHIMI; TOKI MOTOYUKI
Applicant(s): KANSAI SHIN GIJUTSU KENKYUSHO:KK
Requested Patent: JP10298769
Application Number: JP19970116123 19970418
Priority Number(s):
IPC Classification: C23C18/12; C01B13/32; C01G19/00; C01G23/00; C01G25/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a homogeneous metal oxide precursor sol contg. a small amt. of a residual org. material and capable of forming a homogeneous gel film by adding water at a specified temp. or below to a metal alkoxide.
SOLUTION: Water is added at ≤ -20 deg.C to one or more metal alkoxides as starting material and the alkoxides are hydrolyzed and polymerized to obtain the objective high concn. metal oxide precursor sol not contg. an unnecessary org. material such as a multidentate coordination compd. When this sol is used, a gel film, gel, fibers, bulky gel, etc., having a low org. material content are obt'd. When the org. material is removed from the gel by heating or other method, the breaking of the fine texture of a formed compact is suppressed and the volume of residual pores in the compact is reduced.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-298769

(43) 公開日 平成10年(1998)11月10日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
C 2 3 C	18/12	C 2 3 C	18/12
C 0 1 B	13/32	C 0 1 B	13/32
C 0 1 G	19/00	C 0 1 G	19/00
	23/00		23/00
	25/00		25/00
			A
			C
審査請求 未請求 請求項の数 9 F D (全 12 頁)			

(21) 出願番号	特願平9-116123	(71) 出願人	591112245 株式会社関西新技術研究所 大阪府大阪市中央区平野町4-1-2
(22) 出願日	平成9年(1997)4月18日	(72) 発明者	福井 俊巳 京都市南区久世中久世町3丁目45番ラ・メ ゾン・ボヌール407
		(72) 発明者	土岐 元幸 京都市西京区大枝北香掛町5丁目13-10
		(74) 代理人	弁理士 間宮 武雄

(54) 【発明の名称】 金属酸化物前駆体ゾルの製造方法および金属酸化物成形体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 均質な成膜が可能であるような高濃度かつ均質で、成膜後にゲル膜中に残存する有機物の量が少ない前駆体ゾルを製造できる方法を提供する。

【解決手段】 金属アルコキシドを加水分解および重合させる場合に、金属アルコキシドへの水の添加を-20℃以下の温度で行う。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1種もしくは2種以上の金属アルコキシドを加水分解および重合させて金属酸化物前駆体ゾルを製造する方法において、

前記金属アルコキシドへの水の添加を -20°C 以下の温度で行うことを特徴とする金属酸化物前駆体ゾルの製造方法。

【請求項2】 多座配位化合物を使用しないで金属酸化物前駆体ゾルが製造される請求項1記載の金属酸化物前駆体ゾルの製造方法。

【請求項3】 金属アルコキシドが、周期律表の第2周期から第6周期までのアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素および第3B族元素、周期律表の第3周期から第6周期までの第4B族元素および第5B族元素、遷移金属元素、ならびにランタノイド元素からなる群より選ばれた元素の、1種の金属アルコキシド、2種以上の金属アルコキシドの組合せ、2種以上の金属アルコキシド間での反応により得られた複合アルコキシド、または、1種もしくは2種以上の金属アルコキシドと1種もしくは2種以上の金属塩との反応により得られた複合アルコキシドである請求項1または請求項2記載の金属酸化物前駆体ゾルの製造方法。

【請求項4】 金属酸化物が、 In_2O_3 、 SnO_2 または $\text{In}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$ である請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の金属酸化物前駆体ゾルの製造方法。

【請求項5】 金属酸化物が、ペロブスカイト型構造を有する複合酸化物である請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の金属酸化物前駆体ゾルの製造方法。

【請求項6】 金属アルコキシドへの水の添加を -50°C ～ -80°C の温度範囲で行う請求項1ないし請求項5のいずれかに記載の金属酸化物前駆体ゾルの製造方法。

【請求項7】 請求項1ないし請求項6のいずれかに記載の製造方法によって得られた金属酸化物前駆体ゾルを用いることを特徴とする金属酸化物成形体の製造方法。

【請求項8】 金属酸化物前駆体ゾルを被塗布物の表面に塗布して、被塗布物表面に金属酸化物ゲルの薄膜を形成した後、その薄膜を形成している金属酸化物ゲルを結晶化させて、被塗布物表面に金属酸化物の薄膜を形成する請求項7記載の金属酸化物成形体の製造方法。

【請求項9】 金属酸化物前駆体ゾルの溶剤を減圧下で除去して、高粘度のゾルを調製し、そのゾルを紡糸して金属酸化物ゲルのファイバーを形成した後、そのファイバーを形成している金属酸化物ゲルを結晶化させて、金属酸化物のファイバーを形成する請求項7記載の金属酸化物成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、ガラス、セラミックス、プラスチックなどの表面に金属酸化物の薄膜、例えば $\text{In}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$ (ITO) 等の透明導電

性薄膜や $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 等の誘電体薄膜等の機能性金属酸化物の薄膜などを形成するために用いられる金属酸化物前駆体ゾルを製造する方法、ならびに、その金属酸化物前駆体ゾルを用いて金属酸化物の薄膜などの金属酸化物成形体を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ゾル-ゲル法を利用して金属酸化物の薄膜を基板の表面に形成するには、金属アルコキシドを原料として用い、それを加水分解および重合させて基板酸化物前駆体ゾルを調製し、得られたゾルを基板の表面に塗布し、基板表面に金属酸化物ゲルの薄膜を形成した後、そのゲル膜を適当な温度で加熱処理するようにする。ところが、一般に、シリコンアルコキシドを除いた金属アルコキシドでは、その加水分解速度が非常に速いため、均質な成膜が可能であるような均質なゾルを調製することが困難である。そこで、金属アルコキシドの加水分解速度を抑制するための幾つかの方法が検討されている。

【0003】金属アルコキシドの加水分解速度の抑制方法としては、例えば、金属アルコキシドの濃度を極端に低くする方法があり、このようにすればゾルの均質な成膜が可能である。しかしながら、この方法は、1回の成膜工程で得られる膜の厚みが非常に薄くなるため、工業的な見地からは有効な方法ではない。また、金属アルコキシドの濃度を増加し、かつ、加水分解速度を抑制して成膜可能なゾルを得る方法として、多座配位可能な有機化合物を添加して、金属アルコキシドを安定化させる方法が幾つか提案されている。例えば、アルミニウム-s-ブトキシドを出発原料としたアルミナ薄膜の形成では、 β -ジケトンが有効であり（日本セラミックス協会学術論文誌、97、396（1989））、チタンイソプロポキシドを出発原料としたチタニア薄膜の形成では、1,3-ブタンジオールが有効であり（小柴寿夫、豊橋技術科学大学博士論文、平成5年3月）、また β -ジケトンが有効である（日本セラミックス協会学術論文誌、97、213（1989））ことがそれぞれ報告されている。また、ジルコニウム-n-ブトキシドを出発原料としたジルコニア薄膜の形成では、ジエチレングリコールの使用が有効であることが報告されている（窯業協会誌、95、942（1987））。さらに、 β -ジケトンやアルカノールアミンの使用が、 PbTiO_3 や $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ などの複合酸化物の合成にも有効であるとの報告が、ジャーナル・オブ・アメリカン・セラミックス・ソサイアティ（Journal of American Ceramics Society）、74、1407（1991）や日本セラミックス協会学術論文誌、98、745（1990）に開示されている。

【0004】また、フィジックス・オブ・チン・フィルム（Physics of Tin Film）、5、p

87(1969)、アカデミック・プレス(Academic Press)には、塩化物、硫酸塩、硝酸塩、アンモニウム塩などの各種無機塩の加水分解およびアクア錯体を利用した酸化物膜の製造方法についての報告がなされている。さらに、日本セラミックス協会学術論文誌、102、200(1994)には、複合酸化物としての $\text{In}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$ のゾルの調製のために、金属アルコキシドの代わりに硝酸インジウムと塩化錫とを使用することが示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記したように多座配位化合物の添加により金属アルコキシドを安定化させて金属アルコキシドの加水分解速度を抑制する方法によれば、均質な成膜用ゾルを容易に調製することができるが、ゾルやゲル膜中に高沸点で分解しにくい有機物が多く共存することになる。この結果、その有機物の除去のためにゲル膜を500℃程度の高温で加熱処理することが必要になる。また、ゲル膜中に多くの有機物が残存するため、ゲル膜を加熱処理すると膜の重量減少が大きくなる。言い換えると、ゲル膜からの有機物の除去によって膜中に多くの気孔が生成され、得られた金属酸化物薄膜の欠陥の原因となる。一方、膜中の気孔を除去するためには、その薄膜の緻密化のために余分なエネルギーが必要となってくる。

【0006】また、上記したように金属塩を用いる方法は、基本的には熱分解法であり、加熱処理後の膜質に多くの問題を生じることになる。

【0007】この発明は、以上のような事情に鑑みてなされたものであり、均質な成膜が可能であるような均質な金属酸化物前駆体ゾルを調製することができ、かつ、ゾルや成膜後のゲル膜中に残存する有機物の量が少ない金属酸化物前駆体ゾルを製造することができる方法を提供すること、ならびに、金属酸化物前駆体ゾルを用いて、例えば成膜したときに、ゲル膜に残存する有機物の量が少なく、このため、有機物除去のために高温でのゲル膜の加熱処理を行う必要が無く、比較的低温での処理が可能であり、気泡のない均質な金属酸化物薄膜を形成することができ、薄膜の緻密化のために余分なエネルギーを必要とすることもない金属酸化物成形体を製造することができる方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】請求項1に係る発明は、1種もしくは2種以上の金属アルコキシドを加水分解および重合させて金属酸化物前駆体ゾルを製造する方法において、前記金属アルコキシドへの水の添加を-20℃以下の温度で行うことを特徴とする。

【0009】請求項2に係る発明は、請求項1記載の製造方法において、多座配位化合物を使用しないで金属酸化物前駆体ゾルを製造することを特徴とする。

【0010】請求項1に係る発明の製造方法によると、

金属アルコキシドへの水の添加が-20℃以下という低温で行われることにより、金属アルコキシドの加水分解速度が抑制されるので、均質な成膜が可能である均質な金属酸化物前駆体ゾルを調製することができる。そして、請求項2に係る発明の製造方法のように、多座配位化合物を使用しなくてもよいので、得られた金属酸化物前駆体ゾルを用いて成膜したときにゲル膜中に残存する有機物の量は少ない。

【0011】請求項3に係る発明は、請求項1または請求項2記載の製造方法において、金属アルコキシドとして、周期律表の第2周期から第6周期までのアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素および第3B族元素、周期律表の第3周期から第6周期までの第4B族元素および第5B族元素、遷移金属元素、ならびにランタノイド元素からなる群より選ばれた元素の、1種の金属アルコキシド、2種以上の金属アルコキシドの組合せ、2種以上の金属アルコキシド間での反応により得られた複合アルコキシド、または、1種もしくは2種以上の金属アルコキシドと1種もしくは2種以上の金属塩との反応により得られた複合アルコキシドを用いることを特徴とする。

【0012】請求項4に係る発明は、請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の製造方法において、金属酸化物が In_2O_3 、 SnO_2 または $\text{In}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$ であることを特徴とする。

【0013】請求項5に係る発明は、請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の製造方法において、金属酸化物がペロブスカイト型構造を有する複合酸化物であることを特徴とする。

【0014】請求項6に係る発明は、請求項1ないし請求項5のいずれかに記載の製造方法において、金属アルコキシドへの水の添加を-50℃~-80℃の温度範囲で行うことを特徴とする。

【0015】請求項7に係る発明は、請求項1ないし請求項6のいずれかに記載の製造方法によって得られた金属酸化物前駆体ゾルを用いて金属酸化物成形体を製造することを特徴とする。

【0016】請求項8に係る発明は、請求項7記載の製造方法において、金属酸化物前駆体ゾルを被塗布物の表面に塗布して、被塗布物表面に金属酸化物ゲルの薄膜を形成した後、その薄膜を形成している金属酸化物ゲルを結晶化させて、被塗布物表面に金属酸化物の薄膜を形成することを特徴とする。

【0017】請求項7に係る発明の製造方法によると、請求項1に係る発明の製造方法によって得られた均質な金属酸化物前駆体ゾルを、例えば請求項8に係る発明の製造方法のように、被塗布物の表面に塗布して金属酸化物ゲルの薄膜を形成するので、そのゲル膜中には、残存有機物量が少ない。このため、有機物除去のために高温でのゲル膜の加熱処理を行う必要がなく、また、金属酸

化物ゲルを結晶化させることにより、気泡の無い均質な金属酸化物の薄膜が得られる。

【0018】請求項9に係る発明は、請求項7記載の製造方法において、金属酸化物前駆体ゾルの溶剤を減圧下で除去して、高粘度のゾルを調製し、そのゾルを紡糸して金属酸化物ゲルのファイバーを形成した後、そのファイバーを形成している金属酸化物ゲルを結晶化させて、金属酸化物のファイバーを形成することを特徴とする。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、この発明の好適に実施形態について説明する。この発明に係る金属酸化物前駆体ゾルの製造方法では、1種もしくは2種以上の金属アルコキシドを出発原料とし、その金属アルコキシドに水を-20℃以下の温度で添加して、金属アルコキシドを加水分解および重合させる。

【0020】金属アルコキシドへの水の添加温度は、金属アルコキシドの安定性に依存するものであり、-20℃以下の温度であればよいが、金属アルコキシドの種類によっては、金属アルコキシドへの水の添加を-50℃〜-80℃の温度範囲で行うことがより好ましい。-20℃以下といった低温で水の添加を行うことにより、金属アルコキシドへ多座配位化合物を添加して金属アルコキシドを安定させるようにしなくても、金属アルコキシドが高濃度で加水分解・重合反応を行うことが可能となり、多座配位化合物などの不要な有機物を含有しない高濃度の金属酸化物前駆体ゾルを得ることができる。この結果、その金属酸化物前駆体ゾルを用いると、有機物含有量の少ないゲル膜、ゲルファイバー、バルクゲルなどが得られ、加熱処理などによりそれらのゲルから有機物を脱離させたときに、得られた成形体における微細組織の破壊や残留気孔量を低減させることができる。

【0021】使用可能な金属アルコキシドとしては、周期律表の第2周期から第6周期までのアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素および第3B族元素、周期律表の第3周期から第6周期までの第4B族元素および第5B族元素、遷移金属元素、ならびにランタノイド元素からなる群より選ばれた元素の、1種の金属アルコキシド、あるいは、2種以上の金属アルコキシドの組合せであればよく、特に限定されるものではない。また、前記元素の、2種以上の金属アルコキシド間での反応により得られた複合アルコキシド、あるいは、1種もしくは2種以上の金属アルコキシドと1種もしくは2種以上の金属塩との反応により得られた複合アルコキシドであってもよい。さらには、これらを組み合わせて使用することも可能である。

【0022】2種以上の金属アルコキシド間での反応により得られる複合アルコキシドとしては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のアルコキシドと遷移金属のアルコキシドとの反応により得られた複合アルコキシドや、第3B族元素の組合せにより得られる錯塩としての

複合アルコキシドが用いられる。例えば、 $\text{BaTi}(\text{OR})_6$ 、 $\text{SrTi}(\text{OR})_6$ 、 $\text{BaZr}(\text{OR})_6$ 、 $\text{SrZr}(\text{OR})_6$ 、 $\text{LiNb}(\text{OR})_6$ 、 $\text{LiTa}(\text{OR})_6$ 、および、これらの組合せ、 $\text{LiVO}(\text{OR})_4$ 、 $\text{MgAl}_2(\text{OR})_8$ などがある。また、 $(\text{RO})_3\text{SiOA1}(\text{OR}')_2$ 、 $(\text{RO})_3\text{SiOTi}(\text{OR}')_3$ 、 $(\text{RO})_3\text{SiOZr}(\text{OR}')_3$ 、 $(\text{RO})_3\text{SiOB}(\text{OR}')_2$ 、 $(\text{RO})_3\text{SiONb}(\text{OR}')_4$ 、 $(\text{RO})_3\text{SiOTa}(\text{OR}')_4$ などのシリコンアルコキシドとの反応物やその縮重合物も用いられる。ここで、RおよびR'は、アルキル基を示す。また、1種もしくは2種以上の金属アルコキシドと1種もしくは2種以上の金属塩との反応により得られる複合アルコキシドとしては、塩化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、蟻酸塩、シュウ酸塩などの金属塩とアルコキシドとの反応により得られる化合物が用いられる。

【0023】特に、最終的に得ようとする金属酸化物が In_2O_3 、 SnO_2 または $\text{In}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$ (ITO)であるような透明導電性材料や、ペロブスカイト型構造を有する複合酸化物などの誘電性材料である場合に、それらの前駆体ゾルを製造する場合に、この発明に係る製造方法は有効である。

【0024】金属アルコキシドのアルコキシル基の炭素数は特に限定されないが、含有酸化物濃度、有機物の脱離の容易さ、入手の容易さなどからは炭素数1〜4がより好ましい。

【0025】また、使用される溶剤としては、金属アルコキシド原料および加水分解に用いる水がそれぞれ可溶であって、水を添加する温度で凝固しないものであれば、単一溶剤でも混合溶剤でもよく、特に限定されない。例えば、極性溶剤と非極性溶剤との組合せでも構わない。水を添加する温度域での粘度、除去の容易さなどからは、炭素数1〜3のアルコールであるメタノール、エタノール、プロパノールが特に好ましい。

【0026】ゲル化後において溶剤を脱離しやすくするためには、金属アルコキシドと直接結合する多座配位化合物は、可能な限りその使用量を抑えることが好ましい。むしろ逆に、この発明に係る方法によれば、多座配位化合物を用いなくても金属酸化物前駆体ゾルを調製することも可能である。一方、配位可能な官能基を複数有する RCONR' (R、R'は水素またはアルキル基)で表される酸アミドなどは、アルコキシル基との置換による結合を形成しないので、水の添加温度で凝固せず、揮発による除去が容易であれば、その使用は差し支えない。

【0027】水の添加量は、金属アルコキシドにおける金属元素の種類やアルコキシル基の種類によって異なるため、特定することはできない。また、金属元素の種類によってはゾルの最適安定pH値が異なるので、触媒として酸または塩基が適宜併用される。使用する触媒は特

に限定されないが、高純度材料を得るためには、金属成分を含まない化合物が好ましい。例えば、酸としては、塩酸、硝酸、硫酸、磷酸などの鉱酸、炭酸、ほう酸、蟻酸、酢酸、シュウ酸などの有機酸が用いられる。また、塩基としては、アンモニア、アミン類などが用いられる。

【0028】得られた金属酸化物前駆体ゾルは、その成形方法の違いにより、バルク、ファイバー、薄膜など、様々な形態のゲルとすることが可能である。特に、金属酸化物ゲルの薄膜を形成して、機能性金属酸化物の薄膜を形成する場合に、この発明に係る製造方法は有効である。

【0029】ゲルの成形方法は特に限定されず、一般にゾル液を用いた成形方法として実施可能な方法であればよい。例えば、バルク体は、ゲル化に必要である量の水を金属アルコキシドに添加した後、容器中にキャストし、室温または使用した溶剤の沸点以下の温度で放置することにより得られる。また、ファイバー体は、金属アルコキシドに水を添加した後、溶剤を部分的に除去して粘度の調整を行ってから、高粘度のゾルを洩糸（紡糸）することにより得られる。薄膜は、ゾル液を、成膜したい基体上に塗布することにより得られる。塗布の方法として、ディップコート、スピンコート、フローコートなど、一般に実施されている方法を利用することができる。

【0030】金属酸化物前駆体ゾルから得られた金属酸化物ゲルの成形体は、加熱処理、紫外光等の光照射など、目的に応じた処理を施すことにより、機能性酸化物成形体となる。

【0031】金属アルコキシドを出発原料としゾルゲル法を利用して金属酸化物成形体を製造する方法においては、前駆体ゾルの安定性と成膜性などの成形性が非常に重要である。一般に、ゾルの安定性を向上させるために、金属アルコキシドの重合度を大きくすること（ゾル化の段階では、金属アルコキシド分子の会合ではなくてM-O-M（金属-酸素-金属）結合を有する無機ポリマーが生成されている）や、多座配位化合物を添加する方法が有効である。しかし、シリコンアルコキシドを

除いた金属アルコキシドの、水に対する安定性は非常に低いため、従来の方法では、均質なゾルを得ることが非常に難しかった。一方、多座配位化合物を添加すれば容易に安定なゾルを得ることが可能であるが、ゾルおよびゲル中に多くの残留有機物を含むことになり、最終的な無機化の過程で、ゲル中から残留有機物を除去する必要がある。その残留有機物の除去に伴い、成形体における組織の破壊や気孔の生成によって微細組織が悪化し、その微細組織を改善するためには、加熱処理などに必要以上のエネルギーを要することとなる。これに対し、上記したこの発明に係る方法によれば、余分な多座配位化合物を添加することなく、水の添加後における金属アルコキシドの加水分解・重合反応を抑制することができ、高濃度の安定な金属酸化物前駆体ゾルを得ることが可能になる。そして、得られたゲル中の残留有機物の量は少なく、低エネルギーの後処理により、目的とする機能性材料を得ることができる。

【0032】

【実施例】次に、この発明のより具体的な実施例について説明する。

〔金属酸化物前駆体ゾルの調製〕

〈実施例1～14〉インジウムアルコキシドを、 In_2O_3 の固形分濃度が15重量%となるようにエタノールに添加した。また、インジウムアルコキシド溶液に添加したときに In_2O_3 の固形分濃度が10重量%となるように、蒸留水-エタノール混合液を調製した。インジウムアルコキシド溶液および蒸留水-エタノール混合液を冷媒中で所定の温度まで冷却した後、両液を混合させ、その後液を室温に戻した。これにより、均質な In_2O_3 前駆体ゾルを得た。配合割合および合成条件を表1に、後述する比較例1～3も併せまとめて示す。表1中、「水」の「添加量」の欄には、 $\text{H}_2\text{O}/\text{In}$ のモル比を示しており、「水」の「pH」は、塩酸（ HCl ）により調整した。また、表1中の「ゾルの状態」の欄の「○」は、透明な均質ゾルが調製されたことを示している。

【0033】

【表1】

	原料	溶媒	水		添加温度 (°C)	ゾルの状態
			添加量	pH		
実施例 1	In(OCH ₃) ₃	エタノール	0.6	1	-75	○
2	In(OC ₂ H ₅) ₃	エタノール	0.6	1	-75	○
3	In(O-n-C ₃ H ₇) ₃	エタノール	0.6	1	-75	○
4	In(O-i-C ₃ H ₇) ₃	エタノール	0.6	1	-75	○
5	In(O-n-C ₄ H ₉) ₃	エタノール	0.6	1	-75	○
6	In(O-s-C ₄ H ₉) ₃	エタノール	0.6	1	-75	○
7	In(O-t-C ₄ H ₉) ₃	エタノール	0.6	1	-75	○
8	In(O-s-C ₄ H ₉) ₃	メタノール	0.6	1	-75	○
9	In(O-s-C ₄ H ₉) ₃	1-ブタノール	0.6	1	-75	○
10	In(O-s-C ₄ H ₉) ₃	2-ブタノール	0.6	1	-75	○
11	In(O-s-C ₄ H ₉) ₃	エタノール	0.8	1	-75	○
12	In(O-s-C ₄ H ₉) ₃	エタノール	0.6	3	-75	○
13	In(O-s-C ₄ H ₉) ₃	エタノール	0.6	5	-75	○
14	In(O-s-C ₄ H ₉) ₃	ジメチルホルムアミド	0.6	1	-50	○
比較例 1	In(O-s-C ₄ H ₉) ₃	エタノール	0.6	1	室温	部分的ゲル化
2	In(O-s-C ₄ H ₉) ₃	2-ブタノール	0.6	1	室温	部分的ゲル化
3	In(O-s-C ₄ H ₉) ₃	2-ブタノール+エタノール	1	1	室温	○

【0034】〈比較例1〉トリ-*s*-ブトキシインジウムを、In₂O₃の固形分濃度が5重量%となるようにエタノールに添加した。また、トリ-*s*-ブトキシインジウム溶液に添加したときにIn₂O₃の固形分濃度が2.5重量%となるように、1N塩酸-エタノール混合液(H₂O/Inのモル比は0.6)を調製した。1N塩酸-エタノール混合液を室温でインジウムアルコキシド溶液に添加した。

【0035】〈比較例2〉トリ-*t*-ブトキシインジウムを、In₂O₃の固形分濃度が5重量%となるように2-ブタノールに添加した。また、トリ-*t*-ブトキシインジウム溶液に添加したときにIn₂O₃の固形分濃度が2.5重量%となるように、1N塩酸-2-ブタノール混合液(H₂O/Inのモル比は0.6)を調製した。1N塩酸-2-ブタノール混合液を室温でインジウムアルコキシド溶液に添加した。

【0036】比較例1および比較例2ではそれぞれ、水が添加された箇所から局部的に白濁、ゲル化し、均質なゾルを得ることができなかった。

【0037】〈比較例3〉トリ-*t*-ブトキシインジウムを2-ブタノールに添加し、さらに、アセチルアセトンインジウムと等モルとなるように添加して、In₂O₃の固形分濃度が5重量%となるインジウムアルコキシド溶液を調製した。また、インジウムアルコキシド溶液に添加したときにIn₂O₃の固形分濃度が2.5重量%となるように、1N塩酸-2-ブタノール混合液(H₂O/Inのモル比は1)を調製した。1N塩酸-2-ブタノール混合液を室温でインジウムアルコキシド溶液に添加した。In₂O₃の固形分濃度が2.5重量%まで

であるときは、均質な溶液が得られたが、3重量%以上では部分的に白濁した。

【0038】〈実施例15〉テトラ-*s*-ブトキシ錫を、錫酸化物の固形分濃度が20重量%となるようにエタノールに添加した。また、テトラ-*s*-ブトキシ錫溶液に添加したときにSnO₂の固形分濃度が10重量%となるように、1N塩酸-エタノール混合液を調製した。錫アルコキシド溶液および1N塩酸-エタノール混合液を冷媒中で-25℃まで冷却した後、両液を混合させ、その後に液を室温に戻した。これにより、均質なSnO₂前駆体ゾルを得た。

【0038】〈比較例4〉テトラ-*s*-ブトキシ錫をエタノールに添加し、その錫アルコキシド溶液に1N塩酸-エタノール混合液を室温で添加した。この結果、SnO₂の固形分濃度が2.5重量%以上では、均質なSnO₂前駆体ゾルを得ることができなかった。

【0039】〈実施例16~32〉インジウムアルコキシドと錫アルコキシドとを、金属酸化物の固形分濃度が15重量%となるようにエタノールに添加し、金属アルコキシドの混合溶液を調製した。また、金属アルコキシドの混合溶液に添加したときに金属酸化物の固形分濃度が10重量%となるように、蒸留水-エタノール混合液を調製した。金属アルコキシドの混合溶液および蒸留水-エタノール混合液を冷媒中で所定の温度まで冷却した後、両液を混合させ、その後に液を室温に戻した。これにより、均質なIn₂O₃-SnO₂(ITO)前駆体ゾルを得た。配合割合および合成条件を表2にまとめて示す。表2中、「水」の「添加量」の欄には、H₂O/(In+Sn)のモル比を示しており、「水」の「p

H」は、塩酸(HCl)により調整した。また、表1中の「ゾルの状態」の欄の「○」は、透明な均質ゾルが調製されたことを示している。

【0040】

【表2】

	原料		SnO ₂ 重量%	溶媒	水		添加温度(℃)	ゾルの状態
	In77337	Sn77337			添加量	pH		
実施例 16	In(O-s-C4H9)3	Sn(OC2H5)4	10	12/-	0.6	1	-75	○
17	In(O-s-C4H9)3	Sn(OC2H5)4	10	12/-	0.6	1	-75	○
18	In(O-s-C4H9)3	Sn(O-n-C3H7)4	10	12/-	0.6	1	-75	○
19	In(O-s-C4H9)3	Sn(O-t-C3H7)4	10	12/-	0.6	1	-75	○
20	In(O-s-C4H9)3	Sn(O-n-C4H9)4	10	12/-	0.6	1	-75	○
21	In(O-s-C4H9)3	Sn(O-s-C4H9)4	10	12/-	0.6	1	-75	○
22	In(O-s-C4H9)3	Sn(O-t-C4H9)4	10	12/-	0.6	1	-75	○
23	In(O-s-C4H9)3	Sn(O-s-C4H9)4	2	12/-	0.6	1	-75	○
24	In(O-s-C4H9)3	Sn(O-s-C4H9)4	5	12/-	0.6	1	-75	○
25	In(O-s-C4H9)3	Sn(O-s-C4H9)4	15	12/-	0.6	1	-75	○
26	In(O-s-C4H9)3	Sn(O-s-C4H9)4	20	12/-	0.6	1	-75	○
27	In(O-s-C4H9)3	Sn(O-s-C4H9)4	10	12/-	0.6	3	-75	○
28	In(O-s-C4H9)3	Sn(O-s-C4H9)4	10	12/-	0.6	5	-75	○
29	In(O-s-C4H9)3	Sn(O-s-C4H9)4	10	12/-	0.6	1	-50	○
30	In(O-s-C4H9)3	Sn(O-s-C4H9)4	10	12/-	0.6	1	-75	○
31	In(O-t-C3H7)3	Sn(O-s-C4H9)4	10	12/-	0.6	1	-75	○
32	In(O-t-C3H7)3	Sn(O-t-C3H7)4	10	12/-	0.6	1	-75	○

【0041】〈比較例5〉トリ-*n*-ブトキシインジウムとテトラ-*s*-ブトキシ錫とを、金属酸化物の固形分濃度が5重量%となるように2-ブタノールに添加し、金属アルコキシドの混合溶液を調製した。また、金属アルコキシドの混合溶液に添加したときに金属酸化物の固形分濃度が2.5重量%となるように、1N塩酸-2-ブタノール混合液(H₂O/Inのモル比は0.6)を調製し、その混合液を金属アルコキシドの混合溶液に添加した。水(1N塩酸-2-ブタノール混合液)が添加

された個所から局部的に白濁、ゲル化し、均質なゾルを得ることはできなかった。なお、このときの配合割合および合成条件を表3に、後述する比較例6、7も併せまとめて示す。表3中、「水」の「添加量」の欄には、H₂O/Inのモル比を示しており、「水」の「pH」は、塩酸(HCl)により調整した。また、表3中の「ゾルの状態」の欄の「○」は、透明な均質ゾルが調製されたことを示している。

【0042】

【表3】

比較例	原料			溶媒	水		添加温度 (°C)	ゾルの状態
	In(Ⅲ)化合物	Sn(Ⅳ)化合物	SnO ₂ 重量%		添加量	pH		
5	In(O-s-C ₄ H ₉) ₃	Sn(O-s-C ₄ H ₉) ₄	10	2-ブタノール	0.6	1	室温	部分的に凝化
6	In(O-s-C ₄ H ₉) ₃	Sn(O-s-C ₄ H ₉) ₄	10	ジエチルエーテル	0.6	1	室温	部分的に凝化
7	In(O-s-C ₄ H ₉) ₃	Sn(O-s-C ₄ H ₉) ₄	10	2-ブタノール	0.6	1	室温	○

【0043】〈比較例6〉トリ-*n*-ブトキシインジウムとテトラ-*n*-ブトキシ錫とを、金属酸化物の固形分

濃度が5重量%となるようにN、N-ジメチルホルムアミド(DMF)に添加し、金属アルコキシドの混合溶液を調製した。また、金属アルコキシドの混合溶液に添加したときに金属酸化物の固形分濃度が2.5重量%となるように、1N塩酸-DMF混合液(H₂O/(In+Sn)のモル比は0.6)を調製し、その混合液を金属アルコキシドの混合溶液に添加した。比較例5と同様に、水が添加された個所から局部的に白濁、ゲル化し、均質なゾルを得ることはできなかった。

【0044】〈比較例7〉トリ-*n*-ブトキシインジウムとテトラ-*n*-ブトキシ錫とを、金属酸化物の固形分濃度が5重量%となるように2-ブタノールに添加し、金属アルコキシドの混合溶液を調製した。また、金属アルコキシドの混合溶液に添加したときに金属酸化物の固形分濃度が2.5重量%となるように、1N塩酸-2-ブタノール混合液(H₂O/(In+Sn)のモル比は1)を調製した。インジウムアルコキシドおよび錫アルコキシドと等モルのアセチルアセトン混合溶液に添加した後、1N塩酸-2-ブタノール混合液を室温で金属アルコキシドの混合溶液に添加した。金属酸化物の固形分濃度が2.5重量%までであるときは、均質な溶液が得られたが、3重量%以上では部分的に白濁した。

【0045】〈実施例33~43〉チタンアルコキシドのエタノール溶液に金属バリウムをチタンと等モルだけ添加し、金属酸化物の固形分濃度が20重量%であるBa-Ti複合アルコキシドのエタノール溶液を得た。また、複合アルコキシド溶液に添加したときに金属酸化物の固形分濃度が1.0重量%となるように、蒸留水-エタノール混合液を調製した。Ba-Ti複合アルコキシド溶液および蒸留水-エタノール混合液を冷媒中で所定の温度まで冷却した後、両液を混合させ、その後に液を室温に戻した。これにより、均質なBaTiO₃前駆体ゾルを得た。配合割合および合成条件を表4に、後述する比較例8~9も併せまとめて示す。表4中、「水」の「添加量」の欄には、H₂O/Tiのモル比を示しており、「水」の「pH」は、塩酸(HCl)により調整した。また、表4中の「ゾルの状態」の欄の「○」は、透明な均質ゾルが調製されたことを示している。

【0046】

【表4】

	原料	溶媒	水		添加温度 (°C)	ゾルの状態
			添加量	pH		
実施例 33	Ti(OCH ₃) ₄	イソノール	1	1	-50	○
34	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	イソノール	1	1	-50	○
35	Ti(O-n-C ₃ H ₇) ₄	イソノール	1	1	-50	○
36	Ti(O-i-C ₃ H ₇) ₄	イソノール	1	1	-50	○
37	Ti(O-n-C ₄ H ₉) ₄	イソノール	1	1	-50	○
38	Ti(O-s-C ₄ H ₉) ₄	イソノール	1	1	-50	○
39	Ti(O-t-C ₄ H ₉) ₄	イソノール	1	1	-50	○
40	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	イソノール	1	3	-50	○
41	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	イソノール	1	5	-50	○
42	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	イソノール	1	9	-50	青白色ゾル
43	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	イソノール	1	1	-25	○
比較例 8	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	イソノール	1	1	室温	白沈
9	Ti(OC ₂ H ₄ OCH ₃) ₄	2-メトキシイソノール	1	1	室温	○
10	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	イソノール+アセチルアセトン	1	1	室温	○

【0047】チタンアルコキシドを部分的にジルコニウムアルコキシドに、または金属バリウムを部分的に金属ストロンチウムに置換した(Ba, Sr)(Zr, Ti)O₃ゾルも、上記と同様の方法で得ることができた。

【0048】〈比較例8〉テトラエトキシチタンのエタノール溶液に金属バリウムをチタンと等モルだけ添加し、Ba-Ti複合アルコキシドのエタノール溶液を得た。エタノールで希釈した1N塩酸(H₂O/Tiのモル比は1)をBa-Ti複合アルコキシド溶液に添加したが、金属酸化物濃度を0.5重量%にしても、白色沈殿を生成した。

【0049】〈比較例9〉テトラメトキシエトキシチタンの2-メトキシエタノール溶液に金属バリウムをチタンと等モルだけ添加し、Ba-Ti複合アルコキシドの2-メトキシエタノール溶液を得た。また、複合アルコキシド溶液に添加したときにBaTiO₃の固形分濃度が1重量%となるように、1N塩酸-2-メトキシエタノール混合液(H₂O/Tiのモル比は1)を調製し、その混合液を室温でBa-Ti複合アルコキシド溶液に添加した。BaTiO₃の固形分濃度が1重量%では均質なゾルが得られたが、酸化物濃度を1重量%より多くすると、部分的にゲル化や沈殿を生じ、均質なゾルを得ることができなかった。

【0050】〈比較例10〉テトラエトキシチタンのエタノール溶液に金属バリウムをチタンと等モルだけ添加し、Ba-Ti複合アルコキシドのエタノール溶液を得た。また、複合アルコキシド溶液に添加したときにBaTiO₃の固形分濃度が1重量%となるように、1N塩酸-エタノール混合液(H₂O/Tiのモル比は1)を調製し、複合アルコキシド溶液にチタンアルコキシドの2倍モルのアセチルアセトンを添加した後、1N塩酸-

エタノール混合液を添加した。これにより、均質なBaTiO₃が得られたが、酸化物濃度を1重量%より多くすると、部分的にゲル化や沈殿を生じ、均質なゾルを得ることができなかった。

【0051】〈実施例44~53〉チタンアルコキシドおよび/またはジルコニウムアルコキシドのエタノール溶液に無水酢酸鉛をTi+Zrの量と等モル添加し、エタノールの環流温度で24時間反応させ、酸化物濃度が20重量%であるPb-Zr-Ti複合アルコキシドのエタノール溶液を得た。また、複合アルコキシド溶液に添加したときに金属酸化物の固形分濃度が10重量%となるように、蒸留水-エタノール混合液を調製した。Pb-Zr-Ti複合アルコキシド溶液および蒸留水-エタノール混合液を冷媒中で所定の温度まで冷却した後、両液を混合させ、室温に戻した。これにより、均質なPb(Zr, Ti)O₃前駆体ゾルを得た。配合割合および合成条件を表5に、後述する比較例11も併せまとめて示す。表5中、「水」の「添加量」の欄には、H₂O/(Ti+Zr)のモル比を示しており、「水」の「pH」は、塩酸(HCl)またはアンモニア(NH₃)により調整した。また、表1中の「ゾルの状態」の欄の「○」は、透明な均質ゾルが調製されたことを示している。

【0052】

【表5】

	原料		溶媒	水		添加温度 (°C)	ゾルの状態
	Ti/Zr 53/47	Zr/Ti 53/47		添加量	pH		
実施例 44	Ti(OC2H5)4		0	1	1	-50	○
45	Ti(OC2H5)4		0	1	1	-50	○
46	Ti(O-i-C3H7)4		0	1	1	-50	○
47	Ti(OC2H5)4	Zr(OC2H5)4	53	1	1	-50	○
48		Zr(OC2H5)4	100	1	1	-50	○
49	Ti(OC2H5)4	Zr(O-n-C4H9)4	53	1	1	-50	○
50		Zr(O-n-C4H9)4	100	1	1	-50	○
51	Ti(OC2H5)4	Zr(O-n-C4H9)4	53	1	3	-50	○
52	Ti(OC2H5)4	Zr(O-n-C4H9)4	53	1	5	-50	○
53	Ti(OC2H5)4	Zr(O-n-C4H9)4	53	1	9	-50	青白色ゾル
比較例 11	Ti(OC2H5)4	Zr(O-n-C4H9)4	53	1	1	室温	白沈

【0053】チタンアルコキシドおよび／またはジルコニウムアルコキシドを部分的または全量、錫アルコキシドまたはゲルマニウムアルコキシドに置き換えても、上記と同様の方法で均質なゾルを得ることができた。

【0053】〈比較例11〉テトラエトキシチタンとテトラ-n-ブトキシジルコニウム (Zr/Ti=53/47モル比) のエタノール溶液に無水酢酸鉛をTi+Zrの量と等モル添加し、エタノールの環流温度で24時間反応させ、酸化物濃度10重量%であるPb-Zr-Ti複合アルコキシドのエタノール溶液を得た。エタノールで希釈した1N塩酸 (H₂O/(Ti+Zr)のモ

ル比は1)をPb-Zr-Ti複合アルコキシド溶液に添加したが、酸化物濃度を0.5重量%にしても白色沈殿を生成した。

【0054】上記した結果から明かなように、この発明に係る製造方法によれば、多座配位化合物などの余分な有機物を添加しなくても、金属酸化物濃度が10重量%以上である均質な透明ゾルが得られる。これに対し、従来の方法では、多座配位化合物を添加することにより部分的に安定なゾルを調製することが可能となるが、この発明に係る方法によって得られたゾルと比べ、その金属酸化物濃度がかなり低い。

【0055】なお、上記実施例では、In₂O₃-SnO₂系酸化物および一部のペロブスカイト系複合酸化物ゾルの調製方法のみを示したが、この発明に係る製造方法は、金属アルコキシドを出発原料をする金属酸化物ゾルの調製に幅広く適用可能であることは言うまでもない。

【0056】〔形状付与性〕次に、この発明に係る方法によれば、様々な形状の金属酸化物前駆体ゾルを得ることが可能である。

【0057】上記実施例6で説明したゾルの調製条件で水の添加量を1以上とすることにより、透明なIn₂O₃ゲル (実施例53) が、また、上記実施例23で説明したゾルの調製条件で水の添加量を1以上とすることにより、透明なITOゲル (実施例54) が得られた。また、BaTiO₃およびPb(Zr, Ti)O₃系では、水の添加量を2以上とすることにより、均質ゲルが得られた。

【0058】また、実施例6で得られたゾルから減圧下で溶剤を除去することにより、高粘度のゾルが得られ、この高粘度のゾルを紡糸することにより、In₂O₃ファイバーを製造することができた (実施例55)。同様の方法により、ITO、BaTiO₃およびPb(Zr, Ti)O₃ファイバーの製造も可能である。

【0059】〔薄膜化及び薄膜の物性〕上記した各実施例で得られたIn₂O₃ゾルおよびITOゾルを、それぞれ酸化物濃度が5重量%となるように希釈し、その希釈されたゾルを1,000rpmの回転数でスピコートすることにより、シリカ基板上に成膜した。これにより、外観上均質なゲル膜が得られた。得られたゲル膜を加熱処理した後、In₂O₃膜およびITO膜の膜厚および抵抗値を測定し、評価を行った。膜厚は、段差計を用いて測定した。抵抗値は、4端子法によりシート抵抗として求めた。比較のために、上記した比較例3および比較例7で得られたゾルを同様の方法で成膜した。得られた膜の特性を表6にまとめて示す。

【0060】

【表6】

使用ゾル	焼成温度	膜厚 (nm)	シート抵抗 (Ω/\square)	比抵抗 (Ωcm)
実施例 6	450	80	1.50E+08	1.20E+01
6	500	75	3.50E+04	2.83E-01
17	400	70	3.60E+08	2.52E-02
18	400	75	3.20E+03	2.40E-02
19	400	75	3.60E+03	2.70E-02
20	400	80	3.10E+03	2.48E-02
21	400	85	2.50E+03	2.13E-02
21	500	80	7.40E+02	5.92E-03
22	400	85	2.70E+03	2.30E-02
23	400	85	4.80E+04	4.08E-01
24	400	80	4.10E+03	3.28E-02
25	400	80	2.30E+03	1.84E-02
26	400	75	2.80E+03	2.10E-02
27	400	75	2.90E+03	2.18E-02
28	400	90	2.70E+03	2.43E-02
29	400	65	4.10E+03	2.87E-02
30	400	90	2.80E+03	2.34E-02
比較例 3	500	35	8.50E+04	2.98E-01
7	500	40	8.30E+03	3.32E-02

【0061】この発明に係る方法によって製造された $\text{I n}_2\text{O}_3$ 膜およびITO膜は、比較例のものと比較して膜厚が厚く、シート抵抗が小さくなっており、また、比抵抗値も低くなる傾向にある。これは、この発明に係る方法による膜は、残留有機分が少ないため、膜内部の気孔などの欠陥が減少した結果と考えられる。

【0061】また、上記した実施例21で得られたITOゾルを、酸化物濃度が5重量%となるように希釈し、その希釈されたゾルをディップコートにより成膜し、上記と同様の評価を行った。得られたゲル膜を400℃で焼成することにより、膜厚85nm、シート抵抗 $2.6 \times 10^3 \Omega/\square$ のITO膜が得られた。また、実施例21で得られたITOゾルを、酸化物濃度が1重量%となるように希釈し、その希釈されたゾルを50mm角のガラス板上にフローコートにより成膜したが、問題無く均質なITO膜が得られた。

【0062】次に、上記した各実施例で得られたペロブスカイト型酸化物前駆体ゾルを、それぞれ酸化物濃度が5重量%となるように希釈し、その希釈されたゾルを1,000rpmの回転数でスピコートすることにより、パイレックスガラス上に成膜した。これにより、外観上均質なゲル膜が得られた。比較のために、上記した比較例8および比較例9で得られたゾルを同様の方法で成膜した。得られたゲル膜を加熱処理した後、膜の結晶化挙動および結晶化温度での膜厚の評価を行った。得られた膜の特性を表7にまとめて示す。

【0063】

【表7】

使用ゾル	結晶化温度 (℃)	膜厚 (nm)
実施例 34	500	80
36	500	75
40	500	80
41	450	85
42	300	80
45	400	80
46	400	80
49	450	85
50	500	80
51	450	80
52	450	80
53	400	85
比較例 9	500	15
10	500	15

【0064】この発明に係る方法で製造されたゾルを用いて得られた薄膜は、結晶化時の膜厚が比較例のものに比べて4倍程度厚くなっている。比較例の方法では、安定なゾルを調製するためには酸化物濃度を高くすることができないため、1回の塗布操作によって形成される膜の厚みが薄く、目的とする程度の膜厚を得るためには多層塗りが必要である。また、この発明に係る方法による薄膜は、結晶化温度も、 BaTiO_3 でゾルの調製方法によって300℃から500℃と、またPZTで400℃から500℃と低くなっている。

【0065】以上のように、この発明に係る方法によれ

ば、高い酸化物濃度の前駆体ゾルを調製することが可能となり、各種形状の金属酸化物成形体への応用が可能となる。特に、薄膜形成において、従来の方法に比べて厚いコーティング膜が容易に得られる。また、ゲル中の残留有機物量が少ないため、結晶化温度も低下する。

【0066】この発明は、上記した実施例に限らず、各種金属酸化物の前駆体ゾルおよび成形体の製造に適用可能であることは言うまでもない。

【0067】

【発明の効果】請求項1に係る発明の製造方法によれば、高濃度で均質な成膜が可能であるような高濃度かつ均質で、成膜後のゲル膜中に残存する有機物の量が少ない金属酸化物前駆体ゾルが得られる。そして、得られた前駆体ゾルは、各種形状に成形可能であり、特に、金属

酸化物の薄膜の形成に最適であり、この前駆体ゾルから高品質の金属酸化物薄膜が得られることとなる。

【0068】また、請求項7に係る発明の製造方法によれば、金属酸化物前駆体ゾルをゲル化したときに、ゲル中に残存する有機物の量が少ないので、有機物除去のために高温での金属酸化物ゲルの加熱処理を行う必要が無く、このため、比較的低温での処理が可能であり、また、気泡のない均質な金属酸化物薄膜を形成することができる。また、得られた金属酸化物成形体は、薄膜などの緻密化のために余分なエネルギーを必要とすることもない。特に、この発明の方法は、金属酸化物の薄膜の形成に最適であり、高品質の金属酸化物薄膜を得ることができる。